

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181696

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

D 2 1 H 21/34

D 2 1 H 5/00

E

17/20

3/32

A

17/47

3/50

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-341285

(22) 出願日 平成9年(1997)12月11日

(71) 出願人 393002726

モルザ株式会社

岐阜県武儀郡武芸川町八幡983番地

(72) 発明者 後藤 隆之

岐阜県武儀郡武芸川町八幡983番 モルザ

株式会社内

(72) 発明者 岡崎 正樹

岐阜県武儀郡武芸川町八幡983番 モルザ

株式会社内

(74) 代理人 弁理士 恩田 博宣

(54) 【発明の名称】 難燃性シートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フェノール樹脂をバインダーとする難燃性シートの物性及び生産時の安定性を高める難燃性シートの製造方法を提供する。

【解決手段】 カナディアンフリネス (C S F) が720ml以下となるように叩解した繊維原料のスラリーに、平均粒子径が0.5~500μmである未硬化のフェノール樹脂微粉末を20~80重量%の含有量で配合する。さらに、定着剤としてカチオン系又はアニオン系ポリマーを添加して、湿式抄紙法により抄紙する。また、カナディアンフリネスは500~650ml、平均粒子径は0.5~200μm、未硬化フェノール樹脂微粉末含有量は30~50重量%、原料繊維の繊度は0.01~2デニールとするのが好ましい。さらに、強力な電荷を有する可溶性の塩類を少量添加すると、より好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水の通過量を表すカナディアンフリネスが 7 2 0 m l 以下である繊維原料に、バインダーとして未硬化のフェノール樹脂微粉末を 2 0 ~ 8 0 重量%配合し、定着剤を用いて湿式抄紙法により抄紙する難燃性シートの製造方法。

【請求項 2】 前記未硬化のフェノール樹脂微粉末の平均粒子径が 0. 5 ~ 5 0 0  $\mu$  m である請求項 1 に記載の難燃性シートの製造方法。

【請求項 3】 前記定着剤がカチオン系又はアニオン系ポリマーである請求項 1 又は請求項 2 に記載の難燃性シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フェノール樹脂をバインダーとして繊維原料を抄造することにより、シートの強度及び難燃性等を付与させた難燃性シートの製造方法に関するものである。

## 【0 0 0 2】

【従来の技術】 従来より、この種の難燃性シートの製造方法では、レゾール型又はノボラック型のフェノール樹脂を繊維状に紡糸して、織物又は乾式不織布に成形した後、熱処理することによって、強度及び耐熱性に優れた織物又は乾式不織布を得る製造方法が知られている。

【0 0 0 3】 特開昭 4 8 - 9 2 6 0 7 号公報には、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂からなる繊維を抄紙後に合成紙にする方法について開示されている。また、特開昭 4 9 - 4 2 9 7 2 号公報には、アルデヒド類で 3 次元化して硬化度 3 ~ 3 0 重量%のフェノール系繊維を、少なくとも 6 0 重量%含有する主原料として抄造する耐熱耐炎紙について開示されている。さらに、特開昭 5 0 - 7 5 2 5 8 号公報には、フェノール繊維中間縮合体を用いた多孔性シートの製造方法について開示されている。

【0 0 0 4】 また、化繊紙研究会誌 No. 1 5、7 0 ~ 7 3 頁 (1 9 7 6) には、ガラス繊維、ノボロイド繊維及びフェノール樹脂エマルジョンバインダーで抄紙した防災繊維紙の製造方法について記載されている。

## 【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、前記従来の難燃性シートの製造方法においては、バインダーとして用いられる繊維状のフェノール繊維は、パルパー、リファイナー又はビーターで繊維原料と均一に混合する際に、非常に脆くて微粒子化しやすい性質を有している。このため、フェノール繊維は主体繊維に定着し難くなり、抄き網から容易に流出してしまっていた。従って、湿式抄紙法により難燃性シートを生産する際には、バインダーの歩留りが悪いうえに、強度が十分に得られなかった。

【0 0 0 6】 さらに、バインダーとしてフェノール樹脂粉末が提案されているが、その融点は 6 0 ~ 1 0 0  $^{\circ}$ C の

間にあるうえ、溶融粘度が非常に低いことから、溶融した余分なフェノール樹脂により、シート表面は濡れやすくなり、トップフェルト及びドライヤー等を汚す可能性が非常に高かった。このようになった場合、溶融した余分なフェノール樹脂がドライヤー表面に蓄積されることとなり、抄紙時に紙が破れやすい状態となり、連続抄紙が妨害されて安定生産ができないという問題があった。

【0 0 0 7】 本発明は、前述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものである。その目的とするところは、難燃性シートの強度、難燃性及びその他の性質を高いレベルで維持させつつ、安定した状態で生産することができる難燃性シートの製造方法を提供することにある。

## 【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、請求項 1 に記載の難燃性シートの製造方法は、カナディアンフリネスが 7 2 0 m l 以下である繊維原料に、バインダーとして未硬化のフェノール樹脂微粉末を 2 0 ~ 8 0 重量%配合し、定着剤を用いて湿式抄紙法により抄紙するものである。

【0 0 0 9】 請求項 2 に記載の難燃性シートの製造方法は、請求項 1 に記載の発明において、未硬化のフェノール樹脂微粉末の平均粒子径を 0. 5 ~ 5 0 0  $\mu$  m であるものである。

【0 0 1 0】 請求項 3 に記載の難燃性シートの製造方法は、請求項 1 又は請求項 2 に記載の発明において、定着剤がカチオン系又はアニオン系ポリマーであるものである。

## 【0 0 1 1】

【発明の実施の形態】 以下、この発明を具体化した実施形態について詳細に説明する。本実施形態における難燃性シートは、カナディアンフリネス (以下、CSF と略記する) が 7 2 0 m l 以下である繊維原料に、バインダーとして未硬化のフェノール樹脂微粉末を 2 0 ~ 8 0 重量%配合し、定着剤を用いて湿式抄紙法により抄紙される。

【0 0 1 2】 繊維原料としては、セルロース繊維等の天然繊維、レーヨン等の化学繊維又はビニロン、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維若しくはアラミド繊維等の合成繊維等のうちから、目的又は用途に合わせて適宜選択される。この場合、フェノール繊維、アラミド繊維若しくはそのパルプ化品、ガラス繊維又は鉱物繊維等の耐熱性を有する繊維を使用することにより、難燃性を高めることができる。

【0 0 1 3】 上記繊維原料を 1  $\mu$  m ~ 5 mm 程度の長さの繊維となるように、パルパー、リファイナー又はビーターにより、所定時間叩解する。ここで、前記 CSF とは、J I S P 8 1 2 1 に規定される、一定条件下における水の通過量を表すものである。この CSF を繊維原料について測定し、繊維原料を含むスラリーの状態を把握する。これは湿式抄紙法により抄紙する際に、適当

な瀧水性及び分散性等が確保されていなければ、バインダーの歩留り及び連続抄紙の際の安定的な工程通過性が確保されないからである。

【0014】CSFの値としては、720ml以下となるように繊維原料を叩解する必要がある。また、400ml以上になるように叩解すると好ましく、さらに500～650mlの範囲になるように叩解すると、より好ましい。

【0015】このCSFの値が720mlを越えると、水抜け性が良過ぎて、バインダーの歩留りが悪くなり、シート10の強度及び難燃性等が十分に付与されないうえ、経済性も低下する。さらに、叩解された繊維原料である主体繊維が、太くて少ないために、繊維同士の絡み合いが少なく、容易にシートから離脱して、ドライヤー表面等を汚し、安定的な連続生産の障害ともなり得るからである。

【0016】逆に、400ml未満の場合には、水抜け性が低下し、熔融したフェノール樹脂がシート上で特定方向に移動してしまうことによって、得られるシートは、フェノール樹脂が不均一に分散され、品質が低下する傾向にあるからである。20

【0017】また、CSFの値は繊維の表面積の尺度ともなり、BET式で代表され、一般的に使用される窒素原子の単分子吸着表面と関連される。即ち、CSFが720ml以下のセルロースパルプは、BETの比表面積が $1.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、CSFの減少に伴って比表面積は増加する。

【0018】同様に、合成繊維の直径を表す繊度と、その比表面積との相関について調査すると、ほぼ0.01デニール（以下、dr.と略記する）の繊維の比表面積30は $5.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、2dr.の繊維の比表面積は $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ となり、繊度の上昇と反比例するように、その比表面積は低下していく。

【0019】そしてこの場合、使用される主体繊維の繊度としては、0.01～2dr.の範囲にあることが望ましい。その理由は、 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積では、比表面積が小さ過ぎることで、フェノール樹脂バインダーが容易に流出してしまい、CSFの値が高過ぎる場合と同様に、シートの物性及び工程通過性等に問題が生じてくるからである。逆に、比表面積が $5.2\text{ m}^2/\text{g}$ を越える場合には、CSFの値が低過ぎる場合と同様に、瀧水性及び分散性等の点から好ましくないからである。40

【0020】次に、上記繊維原料を抄紙する際、バインダーを使用することによって、3次元的に繊維同士を結合させて、引張強度を高めることが可能となり、より強度の高いシートを生産することができる。そのような役割を果たすバインダーとしては、ビニロン繊維、熱融着性の芯鞘繊維、フェノール類又はアルデヒド類等が広く使用されている。しかし、ここでは、シートの引張強度50

を高めるとともに、同時に難燃性をも付与するという目的から、未硬化のフェノール樹脂微粉末をバインダーとして使用する。

【0021】未硬化のフェノール樹脂微粉末としては、フェノールとホルムアルデヒドとのオリゴマーの付加縮合物であるレゾール型又はノボラック型のフェノール樹脂が使用される。レゾール型フェノール樹脂とは、フェノールと過剰のホルムアルデヒドとを塩基触媒で反応させて得られる樹脂であり、全体としてマイナスの電荷を有したアニオンである場合が多いが、プラスの電荷を有したカチオンである場合もある。ノボラック型フェノール樹脂とは、ホルムアルデヒドと過剰のフェノールとを酸触媒で反応させて得られる樹脂であり、全体としてプラスの電荷を有したカチオンである。そして、レゾール型又はノボラック型のフェノール樹脂のうちから、主体繊維の持つ電荷と同じ電荷を持つものが選択して使用される。

【0022】繊維状のフェノール樹脂は非常に脆くて、微粒子化しやすい性質があり、微粒子化した後の粒子径が不均一になりやすく、様々な弊害を発生させることから、未硬化のフェノール樹脂微粉末を使用する必要がある。このとき、未硬化のフェノール樹脂微粉末は、粒子径が始めからある程度揃っているという利点を有している。

【0023】また、未硬化のレゾール型フェノール樹脂微粉末は、生産工程中の加熱によって自己硬化する性質がある。一方、未硬化のノボラック型フェノール樹脂微粉末は、ヘキサメチレンテトラミンを予め内部添加したり、加熱硬化処理前にシートに散布したりすることによって、加熱硬化処理を行うことができる。従って、未硬化のフェノール樹脂微粉末を使用することによって、より強度の高い難燃性シートを得ることができる。

【0024】また、未硬化のフェノール樹脂微粉末の平均粒子径としては、0.5～500 $\mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、0.5～200 $\mu\text{m}$ の範囲内がさらに好ましい。この平均粒子径が500 $\mu\text{m}$ を越える場合には、粒子径が大き過ぎるため、繊維と混合抄紙する際に繊維と均一に混合されず、2次凝集を起こすおそれがある。さらに、抄網上に大きな異物が載り、プレスロール、クーチロール等がフェルトや丸網、短網、長網等の網を破損して、使用することができなくなるおそれがある。逆に、平均粒子径が0.5 $\mu\text{m}$ 未満の場合には、主体繊維への定着量が少なくなる等、難燃性及び経済性という観点から好ましくない。

【0025】未硬化のフェノール樹脂微粉末の含有量としては、20～80重量%の範囲であることが必要であり、30～50重量%の範囲が好ましい。この含有量が20重量%未満では、連続抄紙における工程通過性は良いものの、バインダーとしての効果が劣り、シートとしての使用に耐えられない。また、フェノール樹脂の含有

量に比例して、シートに付与される難燃性が減少することも問題となってくる。

【0026】逆に、その含有量が80重量%を越える場合には、未硬化フェノール樹脂微粉末の融点が60～100℃と低く、しかも熔融粘度が水のように低いことから、フェノール樹脂成分がシートの表面を大いに濡らし、トップフェルト又はドライヤーの表面等を汚し、安定的な連続生産の障害となる。また、分散性の点からも好ましくない。

【0027】次に、前記繊維原料に未硬化のフェノール樹脂微粉末を配合したものは、湿式抄紙法により抄紙されるが、その際には定着剤が使用される。この定着剤としては、主体繊維及び未硬化フェノール樹脂微粉末の持つ電荷と反対の電荷を持つカチオン系又はアニオン系ポリマーから選択されるのが好ましい。カチオン系ポリマーとしては、カチオン変性アクリル系ポリマー等、アニオン系ポリマーとしては、アクリル系ポリマー等が適しているが、特に限定されるものではない。

【0028】定着剤の添加量としては、繊維成分に対して0.05～2重量%の範囲で添加するとよいが、使用される主体繊維の種類及びポリマーの性質等に則し、それらの条件に最適な濃度で添加すればよく、特に限定されるものではない。

【0029】そして、未硬化フェノール樹脂微粉末を含む主体繊維のスラリーに定着剤を添加すると、未硬化フェノール樹脂微粉末の持つ電荷と、定着剤であるポリマーの持つ電荷とは、水溶液中で静電的に引き合い、未硬化フェノール樹脂微粉末がポリマーの周囲を取り囲んだ凝集体が形成される。さらに、ポリマーの持つ電荷と主体繊維の持つ電荷とが、静電的に引き合うことによって、前記凝集体は主体繊維表面に吸着され、未硬化フェノール樹脂微粉末が主体繊維表面に、より担持されやすくなる。また、主体繊維表面に担持されたポリマー分子内の電荷の一部が、他の主体繊維と静電的に引き合うことによって、主体繊維間の3次元結合構造をさらに複雑なものとし、より強度の高いシートを形成することができる。

【0030】また、必要に応じて、未硬化フェノール樹脂微粉末が主体繊維に、さらに効率よく担持されるように、使用されるポリマーの持つ電荷と同じ種類で、強力な電荷を有する定着剤としての可溶性の塩類を少量加えるとよい。例えば、硫酸アルミニウム等を0.1重量%程度添加するとよく、この場合、上記凝集体形成の際の静電的引力をさらに増強させることができる。

【0031】抄紙は、一般的な湿式抄紙法に従って行われ、上記のように叩解された繊維原料中に、未硬化フェノール樹脂微粉末及び定着剤等を加えて均一に混合したスラリーから、丸網、短網、長網等を用いて抄き、プレス機等で圧搾脱水する。その後、130℃前後に加熱したロータリー型ドライヤーに1分間近く接触させて乾燥

させ、ドライヤーからシートの自重又はスクレーパーの補助により剥離させて、目的とする難燃性シートを得る。このような操作を続けることによって、難燃性シートは連続的に生産される。なお、ドライヤーの表面等が汚れているときには、必要に応じて、メタノール等を用いたクリーナーで強制的に掃除した後に連続抄紙が行われる。

【0032】次に、上記実施形態の難燃性シートの製造方法による効果を説明する。

・ 実施形態の難燃性シートの製造方法によれば、叩解された繊維原料のCSFを720ml以下にすることによって、シートの瀟水性及びフェノール樹脂の分散性が適当となり、バインダーの歩留り、シートの物性及び工程通過性を向上させることができる。

・ 実施形態の難燃性シートの製造方法によれば、未硬化のフェノール樹脂微粉末を20～80重量%の含有量で配合することによって、シートの引張強度及び難燃性等の物性を向上させることができる。

・ 実施形態の難燃性シートの製造方法によれば、未硬化のフェノール樹脂微粉末の平均粒子径を0.5～500μmとすることによって、主体繊維のスラリーに均一に混合され、瀟水性の確保、抄網からの脱落防止及び2次凝集の防止等に効果があり、シートの物性及び工程通過性が良好となる。

・ 実施形態の難燃性シートの製造方法によれば、定着剤としてカチオン系又はアニオン系のポリマーを使用することによって、未硬化フェノール樹脂微粉末を主体繊維に、より多く担持させることができる。

・ 実施形態の難燃性シートの製造方法によれば、定着剤としてカチオン系又はアニオン系のポリマーを使用することによって、主体繊維間を静電的に架橋させて、より強度の高いシートを製造することができる。

・ 実施形態の難燃性シートの製造方法によれば、強力な電荷を有する可溶性の塩類を添加することによって、未硬化フェノール樹脂微粉末等の主体繊維への定着をさらに促進させることができる。

・ 実施形態の難燃性シートの製造方法によれば、主体繊維の繊維度を0.01～2dr.とすることによって、主体繊維はフェノール樹脂の定着に適した比表面積となり、シートの物性及び経済性等を向上させるとともに、溶融した余分なフェノール樹脂の存在に起因する工程通過性の低下を抑制することができる。

・ 実施形態の難燃性シートの製造方法によれば、未硬化のフェノール樹脂微粉末を使用することによって、加熱硬化処理を行うことができ、シートの強度を高めることができる。

【0033】

【実施例】以下、前記実施形態を具体化した実施例及び比較例について説明する。なお、以下の各例において、%は重量%を表すものとする。

(実施例1～4及び比較例1並びに比較例2)セルロースパルプ(NBKP:米フレッチャーチャレンジ社のクロフトンCK-1、但しCSFは720mlである)を所定時間ビーターにより叩解し、100 $\mu$ m～5mmの長さの繊維とした。そして、CSFを測定した後、表1に示す配合に調整した。これに、融点83℃、粒子径105 $\mu$ m以下の未硬化のレゾール型フェノール樹脂微粉末(住友ベークライト株式会社製スミライトレジンPR-11078)を表1に示す分量添加した。同時に、繊維への未硬化フェノール樹脂微粉末の定着を促進させるために、1%のカチオン化したアクリル系高分子凝集剤(明成化学工業株式会社製ファイレックスRC-107)及び0.1%硫酸アルミニウムを添加した。

【0034】抄紙は、ほぼ米坪量100g/m<sup>2</sup>となるように、TAPPI角型シートマシンを用い、表1に示す配合で約5g/リットルとなる混合スラリーを1リットル投入して、湿式抄紙法にて常法通り行った。その後、平板プレス機で2.5kg/cm<sup>2</sup>の加圧により1分間圧搾脱水し、130℃に加熱したロータリー型ドライヤーに45秒間接触させ、乾燥したシートを得た。

【0035】生産上の工程通過性における良否については、金属ロータリー型ドライヤー表面からの剥離性及びドライヤー表面の汚れ度合いの2項目について、次のように判定した。

【0036】剥離性の評価基準としては、幅200mm、長さ250mmの大きさで重量約5gのシートが生産工程において、ドライヤー表面から剥離する様子を観察して、次のように判断した。

【0037】ドライヤー表面からシートの自重により容易に剥がれて、連続抄紙に全く問題がない場合は◎印、シートの自重のみで容易には剥がれないが、比較的剥がれやすく、スクレーパーの補助により連続抄紙ができる場合には○印で表記した。また、シートの自重のみでは剥がれないが、スクレーパーの補助でようやく剥がされ、ドライヤー表面をクリーナーで強制的に掃除しなければならない程度に剥がれ難く、連続抄紙にやや問題がある場合を△印で表記した。さらに、ドライヤーに張り

付いて剥離せず、連続抄紙が不可能である場合には×印で表記した。

【0038】汚れ度合いの評価基準としては、シートが剥離された後のドライヤー表面の様子を観察して、次のように判断した。ドライヤー表面に繊維又はフェノール樹脂が全く付着しておらず、連続抄紙に全く問題がない場合は◎印、若干付着するが、スクレーパーの補助により連続抄紙ができ、工程通過上問題がない場合には○印で表記した。また、スクレーパーの補助でようやく剥がされた後、ドライヤー表面に繊維又はフェノール樹脂が少量付着していて、ドライヤー表面をクリーナーで強制的に掃除しなければ、連続抄紙に問題がある場合を△印で表記した。さらに、ドライヤー表面に繊維又はフェノール樹脂が大量に付着しており、クリーナーで強制的に掃除しても、連続抄紙が不可能である場合には×印で表記した。

【0039】シートの物性については、米坪量、厚さ、密度、引張強度及び破裂強度の5項目について測定した。なお、それぞれの測定に際しては、米坪量はJIS P 8124、厚さ及び密度はJIS P 8118、引張強度はJIS P 8113、破裂強度はJIS P 8112に従って測定した。

【0040】難燃性の実験については、JIS L 1091のA-1法(45度マイクロバーナー法)に従って実施した。その評価については、消防法施行令第4条の3に規定されている薄手対応として、物品の炭化面積が30cm<sup>2</sup>を越えない範囲ということでこれを測定し、30cm<sup>2</sup>以下を合格、30cm<sup>2</sup>を越えたものを不合格とした。

【0041】総合判定については、表中に示した試験結果のうちで著しく劣っている性質を有し、使用不可能である難燃性シートについては×印と表記した。それ以外のもので、やや問題はあるが使用可能である難燃性シートを△印とし、また、全く問題がなく、非常に良好な結果であった難燃性シートを○印で表記した。

【0042】

【表1】

|                             | 比較例<br>1 | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 比較例<br>2 |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| N B K P ( % )               | 20       | 20       | 30       | 50       | 80       | 85       |
| C S F ( m l )               | 750      | 650      | 650      | 650      | 700      | 700      |
| フェノール粉末 ( % )               | 80       | 80       | 70       | 50       | 20       | 15       |
| 剥離性                         | ×        | △        | ○        | ◎        | ◎        | ◎        |
| 汚れ度合い                       | ×        | △        | ○        | ◎        | ◎        | ◎        |
| 米坪量 ( g / m <sup>2</sup> )  | 100.5    | 99.3     | 98.5     | 98.8     | 104.4    | 97.6     |
| 厚さ ( m m )                  | 0.154    | 0.148    | 0.168    | 0.196    | 0.223    | 0.228    |
| 密度 ( g / c m <sup>3</sup> ) | 0.65     | 0.67     | 0.59     | 0.57     | 0.47     | 0.43     |
| 引張強度 ( kg / 15 m m )        | 2.1      | 2.4      | 3.1      | 6.9      | 5.2      | 4.2      |
| 破裂強度 ( k P a )              | 105      | 98       | 114      | 200      | 328      | 190      |
| 難燃性                         | 合格       | 合格       | 合格       | 合格       | 合格       | 不合格      |
| 総合判定                        | ×        | △        | ○        | ○        | ○        | ×        |

表 1 の結果より、比較例 1 と実施例 1 とを比較すると、C S F が 7 5 0 m l である比較例 1 の工程通過性は極めて悪かったが、C S F が 6 5 0 m l である実施例 1 では 20 生産可能であったことがわかる。両者の生産条件における相違点は C S F の値のみであることから、繊維原料の C S F が 7 2 0 m l 以下であるときに、工程通過性に問題が見られなかったことが示された。

【 0 0 4 3 】さらに、C S F が 7 0 0 m l である実施例 4 並びに比較例 2、及び C S F が 6 5 0 m l である実施例 2 並びに 3 において、工程通過性が良好であったことも、上記の結論を支持している。

【 0 0 4 4 】未硬化フェノール樹脂微粉末の含有量が 1 5 % である比較例 2 においては、難燃性が十分に備わつておらず、また含有量が 2 0 % である実施例 4 におい 30 て、難燃性が十分に付与されていたことがわかる。両者の生産条件における相違点は、未硬化フェノール樹脂微粉末の含有量であることから、2 0 % 以上の含有量であるときに、難燃性が十分に付与されたシートが製造され

ることが示された。

【 0 0 4 5 】さらに、表 1 の結果から、主体繊維の C S F が 7 2 0 m l 以下であり、かつ未硬化フェノール樹脂微粉末の含有量が 2 0 ~ 8 0 % の範囲である実施例 1 ~ 4 において、連続抄紙が可能であったことがわかる。以上のことから、上記各実施例の生産条件において難燃性シートを製造することにより、安定的な生産が可能であるととも、紙の物性が良好となることが示された。

(実施例 5 ~ 8 及び比較例 3 並びに比較例 4) セルロースパルプの代わりにアラミドパルプ (東レ・デュポン社製ケブラー繊維、直径 1 2 μ m の繊維を長さ 3 m m に切断し、リファイナーで所定の C S F になるように叩解したパルプをケブラーパルプとした) を使用した以外の試験方法及び判定方法は、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 並びに比較例 2 とほぼ同様に実施した。結果については表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 2】

|                            | 比較例<br>3 | 実施例<br>5 | 実施例<br>6 | 実施例<br>7 | 実施例<br>8 | 比較例<br>4 |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ケブラーパルプ (%)                | 20       | 20       | 50       | 60       | 70       | 85       |
| C S F (m l)                | 750      | 645      | 645      | 645      | 645      | 732      |
| フェノール粉末 (%)                | 80       | 80       | 50       | 40       | 30       | 15       |
| 剥離性                        | ×        | △        | ○        | ◎        | ◎        | ◎        |
| 汚れ度合い                      | ×        | △        | ○        | ◎        | ◎        | ◎        |
| 米坪量 (g / m <sup>2</sup> )  | 101.2    | 99.0     | 98.0     | 98.0     | 96.4     | 100.4    |
| 厚さ (mm)                    | 0.324    | 0.300    | 0.303    | 0.312    | 0.377    | 0.390    |
| 密度 (g / c m <sup>3</sup> ) | 0.31     | 0.33     | 0.32     | 0.32     | 0.26     | 0.26     |
| 引張強度 (kg / 15mm)           | 1.3      | 1.9      | 2.6      | 2.7      | 1.9      | 0.13     |
| 破裂強度 (k P a)               | 34       | 52       | 66       | 81       | 55       | 20       |
| 難燃性                        | 合格       | 合格       | 合格       | 合格       | 合格       | 合格       |
| 総合判定                       | ×        | △        | ○        | ○        | ○        | ×        |

表2の結果より、表2に示される全ての実施例及び比較例において、難燃性が十分に付与されていたことがわかる。これは、繊維原料の種類以外の条件は比較例4とほぼ同じであった比較例2において、難燃性が不十分であったことと比較すると、難燃性を有するアラミドパルプを繊維原料として使用したことによってもたらされた結果であると考えられる。

【0047】CSFに関しては、比較例3と実施例5とを比較すると、CSFが750mlである比較例3の工程通過性は極めて悪かったが、CSFが645mlである実施例5では生産可能であったことがわかる。両者の生産条件における相違点はCSFの値のみであることから、繊維原料のCSFが720ml以下であるときに、工程通過性に問題が見られなかったことが示される。さらに、CSFが645mlである実施例6～8において、工程通過性が良好であったことも、上記の結論を支持している。

【0048】未硬化フェノール樹脂微粉末の含有量が15%である比較例4において、引張強度が他の例の10分の1以下と極端に低くなっていた。これは含有量が低過ぎて、バインダーとしての能力を発揮し得るだけの量が主体繊維に担持されなかったことが原因であると考えられる。

【0049】さらに、含有量が20～80%の範囲にある実施例5～8においては、引張強度が十分に付与されていたことより、含有量が20～80%であるときに、

シートの引張強度が十分に付与されることが示された。

【0050】以上のことから、主体繊維のCSFが720ml以下であり、かつ未硬化フェノール樹脂微粉末の含有量が20～80%の範囲であるときに、安定的な生産が可能であるとともに、紙の物性が良好となることが示された。

【0051】また、実施例6～8における総合判定が非常に良好であったことから、CSFの値が500～650mlであり、かつ未硬化フェノール樹脂微粉末の含有量が30～50%である場合に、より最適な条件を提供できることがわかる。

(実施例9～11)セルロースパルプをアラミドパルプ(実施例5～8及び比較例3並びに比較例4で使したケブラーパルプ)とするとともに、合成繊維として極細アクリル繊維(三菱レイヨン株式会社製ボンネルMP、0.1dr.、繊維長3mm)を表3のように配合したこと以外の試験方法及び判定方法は、実施例1～4及び比較例1並びに比較例2と同様に実施した。結果については表3に示す。

(比較例5～7)極細アクリル繊維の代わりにポリエステル繊維(株式会社クラレ社製EP303×5、3dr.、繊維長5mm)を用いて、実施例9～11と同様に実施した。結果については表3に示す。

【0052】

【表3】

|                         | 実施例<br>9 | 比較例<br>5 | 実施例<br>10 | 比較例<br>6 | 実施例<br>11 | 比較例<br>7 |
|-------------------------|----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| ケブラーパルプ (%)             | 20       | 20       | 30        | 30       | 30        | 30       |
| 極細アクリル (%)              | 20       | 0        | 20        | 0        | 30        | 0        |
| ポリエステル繊維 (%)            | 0        | 20       | 0         | 20       | 0         | 30       |
| CSF (m <sup>2</sup> )   | 690      | 750      | 645       | 745      | 645       | 732      |
| フェノール粉末 (%)             | 60       | 60       | 50        | 50       | 40        | 40       |
| 刺破性                     | ○        | ×        | ○         | ×        | ◎         | ×        |
| 汚れ度合い                   | ○        | ×        | ○         | ×        | ◎         | ×        |
| 米坪量 (g/m <sup>2</sup> ) | 99.8     | 101.6    | 101.8     | 100.2    | 101.0     | 99.6     |
| 厚さ (mm)                 | 0.280    | 0.385    | 0.289     | 0.404    | 0.299     | 0.449    |
| 密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.356    | 0.264    | 0.352     | 0.248    | 0.338     | 0.222    |
| 引張強度 (kg/15mm)          | 2.8      | 2.4      | 3.2       | 3.0      | 2.7       | 2.2      |
| 破裂強度 (kPa)              | 78       | 62       | 101       | 84       | 72        | 58       |
| 難燃性                     | 合格       | 合格       | 合格        | 合格       | 合格        | 不合格      |
| 総合判定                    | ○        | ×        | ○         | ×        | ○         | ×        |

表 3 の結果より、比較例 5 ～ 7 と実施例 9 ～ 11 とを比較すると、CSF が 720 m<sup>2</sup> を越える比較例 5 ～ 7 における工程通過性は悪かったが、CSF が 720 m<sup>2</sup> 以下である実施例 9 ～ 11 においては、工程通過性が良好であったことがわかる。

【0053】比較例 5 ～ 7 において、繊維度が 3 dr. であるポリエステル繊維を、主体繊維のスラリーに 20% 又は 30% の含有量で混合させたことにより、工程通過性が大幅に低下していたことがわかる。一方、ポリエステル繊維の代わりに、繊維度が 0.1 dr. である極細アクリル繊維を混合させた実施例 9 ～ 11 では、工程通過性が良好であったことがわかる。

【0054】これは、極細アクリル繊維と同じ重量のポリエステル繊維を配合した場合に、それらの比表面積が大幅に異なっていたことによって、CSF の値が上昇して、工程通過性に問題を生じさせたものと思われる。

【0055】また、比較例 7 では、難燃性が十分に付与されていなかった。これは、ポリエステル繊維の含有量が比較例 5 及び比較例 6 と比べて高くなっており、全体として比表面積が低下してしまったことにより、主体繊維にフェノール樹脂が十分に担持されず、難燃性の不十分なシートが生産されたものと思われる。

【0056】以上のことから、主体繊維の繊維度が 0.01 ～ 2 dr. の範囲にあるときに、工程通過性が良好となることがわかる。次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

・ 前記定着剤は、未硬化のフェノール樹脂微粉末の有する電荷と反対の電荷を有するものである請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか一項に記載の難燃性シートの製造方法。

【0057】このように構成した場合、より多くのフェ

ノール樹脂を主体繊維に担持させることができ、シートの強度及び難燃性をさらに高めることが可能である。

・ 前記カナディアンフリンセスは、400 ～ 720 m<sup>2</sup> である請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか一項に記載の難燃性シートの製造方法。

【0058】このように構成した場合、工程通過性を確実に向上させることができる。

・ 前記未硬化のフェノール樹脂微粉末の含有量は、30 ～ 50 重量% の範囲である請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか一項に記載の難燃性シートの製造方法。

【0059】このように構成した場合、シートの物性及び工程通過性を確実に向上させることができる。

・ 前記未硬化のフェノール樹脂微粉末の平均粒子径は、0.5 ～ 200 μm である請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか一項に記載の難燃性シートの製造方法。

【0060】このように構成した場合、シートの物性及び生産時の安定性をさらに向上させることができる。

・ 前記繊維原料は、0.01 ～ 2 dr. の繊維度である請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか一項に記載の難燃性シートの製造方法。

【0061】このように構成した場合、シートの物性及び工程通過性をさらに向上させることができる。

・ 前記繊維原料は、難燃性の繊維である請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか一項に記載の難燃性シートの製造方法。

【0062】このように構成した場合、より難燃性の高いシートを生産することができる。

【0063】

【発明の効果】この発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。請求項 1 に記載の発明の難燃性シートの製造方法によれば、難燃性シートの



強度、難燃性及びその他の性質を高いレベルで維持させつつ、安定した状態で生産することができる。

【0064】請求項2に記載の発明の難燃性シートの製造方法によれば、請求項1に記載の発明の効果に加え、難燃性シートの物性及び生産時の安定性をさらに向上さ

せることができる。

【0065】請求項3に記載の発明の難燃性シートの製造方法によれば、請求項1又は請求項2に記載の発明の効果に加え、難燃性シートの強度及び難燃性をさらに高めることができる。